

C1)

Japanese Patent No.2841509

Registration Date: October 23, 1998

Application No.:1-198720

Application Date: July 31, 1989

TITLE: PEELABLE PROTECTION FILM AND COMPOSITION THEREFOR

Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND

Abstract of JP2841509

PURPOSE:To obtain a protection film having excellent flexibility, transparency, heat-resistance, etc., and exhibiting moderate adhesivity and peelability to an adherend by compounding a specific propylene.1-butene random copolymer with a specific amount of a tackifier.

CONSTITUTION:The objective composition is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a propylene.1-butene random copolymer having a melt index of 0.1-100g/10min, a propylene content of 60-85mol% and a heat of crystal melting of 20-80Joule/g by DSC and produced by using a catalyst composed of a solid titanium catalyst and an organic metal compound, etc., with (B) 0.5-20 pts.wt. of one or more kinds of tackifiers selected from aliphatic hydrocarbon resins, low-molecular weight styrene resins, rosin-based hydrocarbon resins, etc. The objective peelable protection film is a monolayered or multilayered film wherein at least one of the outermost surface layers is composed of the above composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2841509号

(45) 発行日 平成10年(1998)12月24日

(24) 登録日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 23/14

C 0 8 L 23/14

B 3 2 B 7/10

B 3 2 B 7/10

C 0 9 J 7/00

C 0 9 J 7/00

7/02

7/02

Z

123/14

123/14

請求項の数 3 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平1-198720

(22) 出願日

平成1年(1989)7月31日

(65) 公開番号

特開平3-62838

(43) 公開日

平成3年(1991)3月18日

審査請求日

平成8年(1996)2月27日

(73) 特許権者

999999999

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72) 発明者

杉 正浩

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油

化学工業株式会社内

(72) 発明者

田中 睦浩

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油

化学工業株式会社内

(74) 代理人

弁理士 柳原 成

審査官

山本 昌広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離性保護フィルムおよびその組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルトインデックス (ASTM D1238-65T, 230℃) が0.1ないし100g/10min、プロピレン含有率が60ないし85mol%、かつDSC法により測定される結晶融解熱量が20ないし80Joule/gのプロピレン・1-ブテンランダム共重合体 (A) 100重量部に対して、粘着付与剤 (B) を0.5ないし20重量部含有する剥離性保護フィルム用組成物。

【請求項2】 粘着付与剤 (B) が脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族/芳香族共重合炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、合成テルペン系炭化水素樹脂、テルペン系炭化水素樹脂、クマロンインデン系炭化水素樹脂、低分子量スチレン系樹脂およびロジン系炭化水素樹脂から選ばれる1種以上のものである請求項 (1) 記載の剥離性保護フィルム用組成物。

2

【請求項3】 単層または多層からなるフィルムであって、このフィルムの少なくとも一方の最外表面に位置する層が請求項 (1) または (2) 記載の組成物からなる剥離性保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属製品、プラスチック製品、ゴム製品等の加工時、輸送時あるいは保管時に発生する傷付き、汚染、腐食などを防止するために、一時的に表面に被覆し、上記目的を達した後は容易にかつ一体的に剥離することができるポリオレフィン系の剥離性保護フィルムおよびその組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来の剥離性保護フィルムとしては、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体 (以下、EVAと略記する。) や低

結晶性のエチレン・ α -オレフィンを主成分とするものが使用されている。これらは初期接着性は良好であるものの、長期間の保存中、特に高温下におかれた場合、その耐熱性不足から接着力が増大し、剥離性が大幅に悪化するという欠点を有している。

特公昭58-45974号公報には、EVA系フィルムの耐熱性を改良したポリオレフィン系剥離性保護フィルムが提案されている。

しかしながらこのフィルムは、耐熱性は改善されているが、長期保存された場合に経時変化によりフィルムの接着力が増加したり、あるいは被着体から剥離した際に被着体表面にブリード物が残るなどの問題点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上記問題点を解決するため、柔軟性、透明性、耐スクラッチ性、耐熱性に優れ、また被着体に対する適度の接着力および剥離性を有し、被着時の冷間加工性も優れたフィルムであって、長期保存した場合に経時変化が少なく、剥離しても被着体の表面にブリード物が残ることがない剥離性保護フィルムおよびその組成物を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は次の剥離性保護フィルムおよびその組成物である。

(1) メルトインデックス (ASTM D1238-65T, 230°C) が0.1ないし100g/10min、プロピレン含有率が60ないし85mol%、かつDSC法により測定される結晶融解熱量が20ないし80Joule/gのプロピレン・1-ブテンランダム共重合体 (A) 100重量部に対して、粘着付与剤 (B) を0.5ないし20重量部含有する剥離性保護フィルム用組成物。

(2) 粘着付与剤 (B) が脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族/芳香族共重合炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、合成テルペン系炭化水素樹脂、テルペン系炭化水素樹脂、クマロンインデン系炭化水素樹脂、低分子量スチレン系樹脂およびロジン系炭化水素樹脂から選ばれる1種以上のものである上記 (1) 記載の剥離性保護フィルム用組成物。

(3) 単層または多層からなるフィルムであって、このフィルムの少なくとも一方の最外表面に位置する層が上記 (1) または (2) 記載の組成物からなる剥離性保護フィルム。

本発明におけるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体 (A) は、上記 (1) の特性を有するものを用いる。すなわち、メルトインデックス (230°C) が0.1~100g/10min、プロピレン含有率が60~85mol%、結晶融解熱量が20~80Joule/gのプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、柔軟性、透明性、耐スクラッチ性、耐熱性等が優れており、このような共重合体をベース樹脂として用いることにより、フィルムの耐熱性を向上させ、保存中の接着性の経時変化を防止することができる。

このようなプロピレン・1-ブテンランダム共重合体 (A) は、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物成分から形成される触媒、あるいはこれら両成分および電子供与体から形成される触媒を用いて、プロピレンおよび1-ブテンを共重合させることにより製造できる。固体状チタン触媒成分としては、各種方法で製造された三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物、あるいはマグネシウム、ハロゲン、電子供与体、好ましくは芳香族カルボン酸エステルまたはアルキル基含有エーテルおよびチタンを必須成分とし、比表面積が好適には100m²/g以上の担体付チタン触媒成分である。とくに後者の担体付触媒成分を用いて製造したものが好適である。有機金属化合物成分としては有機アルミニウム化合物が好適であり、たとえばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドなどがあげられ、これらはチタン触媒成分の種類によって好適なものも異なる。電子供与体としては窒素、リン、イオウ、酸素、ケイ素、ホウ素などを含む有機化合物で、例えばエステル、エーテルなどを好適例としてあげることができる。

本発明においては、このようにして得られたプロピレン・1-ブテン共重合体 (A) からなるベース樹脂の被着体との初期接着力を適度な強度にするために前記粘着付与剤 (B) を使用する。この粘着付与剤 (B) は固体の非晶性ポリマーであり、通常粘着付与樹脂として粘着テープ、塗料、およびホットメルト接着剤等の分野に用いられているものであって、重合されるモノマー源の違いにより次のような樹脂を列挙することができる。たとえば石油、ナフサ等の分解によって得られるC₆留分、C₈留分、これらの混合物あるいはこれらの任意の留分、たとえばC₆留分中のイソブレンおよび1,3-ペンタジエンなどを主原料とする樹脂族系炭化水素樹脂；石油、ナフサ等の分解によって得られるC₆留分中のスチレン誘導体およびインデン類を主原料とする芳香族系炭化水素樹脂；C₄、C₆留分の任意の留分とC₈留分を共重合した脂肪族/芳香族共重合炭化水素樹脂；芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂；芳香族、脂環族および芳香族を含む構造をもつ合成テルペン系炭化水素樹脂；テレピン油中の α 、 β -ピネンを原料とするテルペン系炭化水素樹脂；コールタール系ナフサ中のインデンおよびスチレン類を原料とするクマロンインデン系炭化水素樹脂；低分子量スチレン系樹脂；およびロジン系炭化水素樹脂などである。

これら粘着付与剤 (B) の中でも脂肪族系炭化水素樹脂および芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂が (A) 成分との相溶性が良いので好ましく、さらには軟化点 (環球法) が70ないし150°C、好ましくは80ないし140°C、かつ芳香族核への水素添加率が80%以上、好ましくは85%以上の脂環族系炭化水素樹脂が特に好ましい。

本発明のポリオレフィン系剥離性保護フィルム用組成物は、前記プロピレン・1-ブテンランダム共重合体

(A) 100重量部に対して、上記粘着性付与剤 (B) 0.5～20重量部を配合した組成物である。このような配合比率とすることにより、適度な接着力が得られ、接着後の剥離性も確保され、ブロッキングや剥離後のブリード物の残留はなくなる。

本発明の剥離性保護フィルム用組成物には、本発明の目的に反しない範囲でポリエチレン樹脂等の他の樹脂成分を配合することができ、また酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、無機または有機の充填剤などの各種添加剤を配合することができる。

本発明の剥離性保護フィルム用組成物を調製するには、公知の任意の方法が採用でき、例えばV型ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合する方法、および／または押出機、ミキシングロール、バンパリーミキサー、ニーダー等の混練機により混練する方法を採用することができる。

本発明の剥離性保護フィルムは、上記組成物からなるフィルムを用いたものである。本発明の剥離性保護フィルムとしては、上記組成物からなる単層フィルムをそのまま用いることができるが、他の樹脂フィルムと積層したフィルムを用いることもできる。他のフィルムとの積層フィルムを用いる場合、本発明の組成物からなるフィルムは接着層として、少なくとも一方の最外表面に位置するように積層される。この場合基層となる他の樹脂フィルムとしては、本発明の組成物との接着性の良好なポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン等のポリオレフィンフィルムが好ましいが、別の接着層を介してポリアミド、ポリエステル等のフィルムを積層してもよい。

本発明の剥離性保護フィルムは、T-ダイ成形機等のフィルム成形機により、前記組成物を単層で、または他の樹脂フィルムと積層して押出成形することにより製造される。

こうして製造された剥離性保護フィルムは、本発明の組成物からなる層を接着層として、金属製品、プラスチック製品、ゴム製品等の物品の表面を被覆し、上記物品の加工、輸送、保管時における傷付き、汚染、腐食等を防止する。

この場合、本発明の組成物からなる接着層は適度の接着性を有するため、接着による被覆および剥離が容易であるとともに、耐熱性を有するため接着力の経時変化が少なく、長期間にわたって接着性および剥離性が持続する。また上記フィルムは耐スクラッチ性が優れており、ブロッキング現象もないため、被覆状態における加工も容易であり、被覆された物品は傷付き、汚染等から保護される。

〔発明の効果〕

以上の通り、本発明によれば、特定のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体に粘着付与剤を配合したので、柔軟性、透明性、耐スクラッチ性、耐熱性に優れ、また被着体に対する適度の接着力および剥離性を有し、被着時の冷間加工性も優れ、長期間保存した場合に経時変化が少なく、剥離しても被着体の表面にブリード物が残ることがない剥離性保護フィルムが得られる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例 1、2

(プロピレン・1-ブテンランダム共重合体の製造)

攪拌翼を備えたステンレス製の20ℓの重合器中に触媒成分として、200gの無水塩化マグネシウム、46mlの安息香酸エチルおよび30mlのメチルポリシロキサンを窒素雰囲気中でボールミル処理した。次いで四塩化チタンに懸濁して濾過したものをチタン濃度が0.01mmol/ℓとなるように、トリエチルアルミニウムを重合器中の濃度が1.0mmol/ℓになるように、また電子供与体としてp-トルイル酸メチルを重合器中の濃度が0.33mmol/ℓになるように供給し、重合溶媒としてn-ヘプタンを用い、プロピレンと1-ブテンの混合ガス（プロピレン68mol%、1-ブテン32mol%）を毎時4klの速度で供給することにより70℃で共重合体反応を行った。このようにして得られたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、核磁気共鳴スペクトルにより測定したプロピレン含有率が71・0mol%、融点110℃、融解熱量50Joule/g、メルトインデックス（230℃）7.0g/10minであった。

(組成物およびフィルムの調製)

上記方法で得たプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（以下、PBCと略記する。）に、脂環族系炭化水素樹脂「アルコンP125」（荒川化学（株）製、商品名）を第1表に示す配合比でタンブラーブレンダーで2分間混合し、直径40mmの押出機（設定温度＝230℃）で溶融混合して組成物を調製した。

次にこの組成物をT-ダイ成形機（設定温度＝230℃）を用いて厚さ50μmの単層フィルムに成膜した。

調製した組成物およびフィルムの物性を以下の方法にて測定した。

40 被着体に対する接着力

55℃に予熱したポリカーボネートまたはアクリル樹脂製の基材に上記方法にて成形したフィルムを、線圧＝3.6kg/cmのピンチロールで貼付する。その後50℃のエアオープン内に所定時間放置した後、180℃剥離法（引張速度：300mm/min）にてその接着力を測定した。

曇り度

ASTM-D-1003の方法にて測定した。

表面硬度

上記組成物の厚さ2mmのプレスシートを作成（200℃－急冷法）し、ASTM-D-2240の方法にて測定した。

被着体の表面状態

上記接着力測定によりフィルム剥離後の被着体表面を目視により観察し、次の基準で評価した。

○：汚れなし

△：かすかな汚れ有

×：汚れ有

比較例 1

実施例 1 で用いた組成物の代わりに、実施例 1 で示したPBCを単独で用いる他は、実施例 1 と同様に行った。

比較例 2

比較例 1 で用いたPBCの代わりに、PBCとアルコンP125との配合割合を、第 1 表に示すような割合で調製した組成物を用いる他は、比較例 1 と同様に行った。

比較例 3

比較例 1 で用いたPBCの代わりに、オキシ三塩化バナ

ジウムとエチレンアルミニウムセスキクロリドを触媒とし、ヘキサン溶媒中、水素の存在下50℃でエチレンと1-ブテンの混合物を重合して得られたエチレン含有率90 mol%、密度0.889g/cm³、メルトインデックス (190℃) 3.5g/10minのエチレン・1-ブテンランダム共重合体 (以下、EBCと略記する。)を用いる他は、比較例 1 と同様に行った。

比較例 4

比較例 1 で用いたPBCの代わりに、メルトインデックス (190℃) 2g/10min、酢酸ビニル含有率25wt%、密度0.95g/cm³のエチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA) 「P-2505」 (三井・デュポンポリケミカル (株) 製、商品名)を用いる他は、比較例 1 と同様に行った。

以上の結果を第 1 表に示す。

第 1 表

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
PBC	(重量部)	100	100	100	100		
アルコンP125	(重量部)	5	10		30		
EBC	(重量部)					100	
EVA	(重量部)						100
被着体に 対する 接着力 (g/25mm)	ポリカ ーボネ ート板	50℃-1日後	10.4	15.4	0.5	25.3	6.7
		" -15日後	12.8	17.3	1.2	33.2	35.1
		" -30日後	13.4	18.4	1.3	36.1	40.0
接着力 (g/25mm)	アクリ ル樹脂 板	50℃-1日後	8.4	13.2	0.4	23.8	8.1
		" -15日後	13.5	15.6	0.8	25.1	34.3
		" -30日後	14.6	16.3	1.0	32.1	38.8
曇り度	(%)	1.1	0.5	1.9	0.5	1.0	1.3
表面硬度	(シヨアード)	54	53	55	51	28	25
被着体表面状態		○	○	○	×	○	○

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

//C08L 23/14

25:04)

識別記号

F I

(C O 8 L 23/14
57:02)

(C O 8 L 23/14
93:04)

(C O 9 J 123/14
125:04)

(C O 9 J 123/14
157:02)

(C O 9 J 123/14
193:04)

(56)参考文献 特開 昭54-155253 (J P, A)
特公 昭58-45974 (J P, B 2)
「高分子加工」別冊・8 第20巻増刊
号 「粘着」 第103-120頁、第229頁、
昭和46年6月25日発行 高分子刊行会

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

C08L 23/14

C09J 123/14

B32B 7/10